

[無機・分析化学基礎]

以下の問 (1), (2) に答えよ.

- (1) 以下の A 群の用語(a), (b)については分析方法の原理を, B 群の用語(c), (d)についてはそれらの意味を, それぞれ簡潔に説明せよ. 必要であれば図を用いてもよい.

A 群

- (a) ガスクロマトグラフィー (Gas chromatography)
(b) 蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence analysis)

B 群

- (c) イオン強度 (Ionic strength)
(d) Berry の擬回転 (Berry pseudorotation)

- (2) 遷移金属錯体の構造や性質は, 中心金属イオンの d 軌道と配位子の電荷との相互作用により説明がなされる. Cr は 6 族金属であり様々な錯体を形成することが知られている. 六配位八面体型アクア錯体 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ について以下の(e)~(i)に答えよ.

- (e) 遷移金属の 3d 軌道には $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ の 5 種類がある. 次ページの図 1 にならい, $3d_{xy}$ 軌道と $3d_{z^2}$ 軌道の概略図をそれぞれ描け. 位相の符号, 節面も分かるように記載すること.
- (f) 六配位八面体型錯体では 5 つの d 軌道のエネルギー準位が, e_g 軌道と t_{2g} 軌道の 2 つのエネルギー準位に分かれる. 六配位八面体型錯体におけるエネルギー準位の分裂の様子を図示し, そこに属する d 軌道の種類を示せ. また, エネルギー準位が分裂する機構についても簡潔に説明せよ.
- (g) 問(f)で解答したエネルギー準位図に $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の基底状態の電子配置を図示せよ. 解答の際には, 電子スピンを \uparrow または \downarrow を用いて明記すること.
- (h) 問(f)で解答した分裂軌道間のエネルギー差を Δ_o とする. Δ_o を用いて $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の結晶場安定化エネルギーを答えよ.
- (i) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ とは異なり, 正八面体構造ではなく Jahn-Teller 効果によって歪んだ八面体構造を取る. この現象をエネルギー準位の分裂に基づき簡潔に説明せよ.

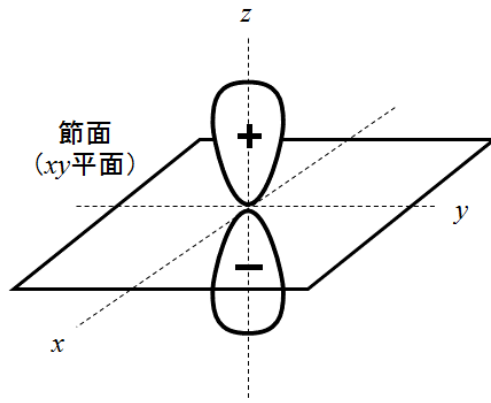


図 1. $2p_z$ 軌道の概略図

[Inorganic and Analytical Chemistry: Basic]

Answer the following problems (1) and (2) .

- (1) Explain the principle of two analytical methods, (a) and (b) in Group A, and explain the meaning of two technical terms, (c) and (d) in Group B. Figures can be used in your explanation if necessary.

Group A

- (a) Gas chromatography
- (b) X-ray fluorescence analysis

Group B

- (c) Ionic strength
- (d) Berry pseudorotation

- (2) Structures and properties of the transition-metal complexes are explained by the interaction between the d orbitals and charge of ligands. Chromium is a group 6 metal, which forms various coordination geometries. Answer the following problems (e)–(i) about hexacoordinated octahedral complexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$.

- (e) There are 5 kinds of 3d orbitals in a transition-metal, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{x^2-y^2}$, and $3d_{z^2}$. Illustrate schematic drawings of each $3d_{xy}$ and $3d_{z^2}$ orbital as shown in Figure 1 (next page). Also draw the sign of phase and nodal plane.
- (f) The energy level of d orbitals of a hexacoordinated octahedral complex is divided into two energy levels of e_g and t_{2g} orbitals. Draw the divided energy levels in the hexacoordinated octahedral complex, and show the kind of d orbitals which belong there. Also explain briefly the mechanism of dividing of the energy levels.
- (g) Draw electron configuration of the ground state of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in the energy level in problem (f). Clarify the spin using \uparrow or \downarrow in your answer.
- (h) The energy difference between e_g and t_{2g} levels in problem (f) is described as Δ_o . Answer the crystal field stabilization energy of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ using Δ_o .
- (i) The structure of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, different from that of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, is not a regular octahedral structure but a distorted octahedral one due to the Jahn-Teller effect. Explain the phenomenon briefly based on the divided energy levels of d orbitals.

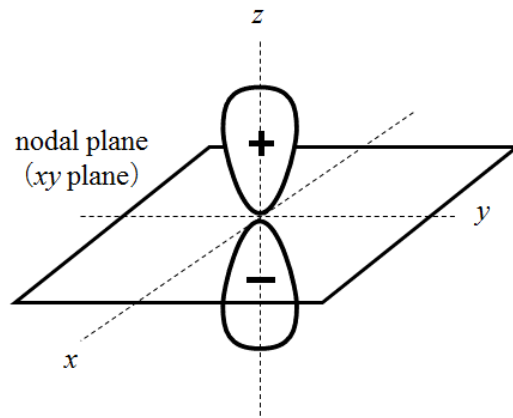


Figure 1. Schematic drawing of the $2p_z$ orbital